

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/057256 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: F27D 1/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/004030

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Dezember 2003 (08.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 59 870.3 20. Dezember 2002 (20.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HUNDT & WEBER GMBH [DE/DE]; Birlenbacher
Str. 1, 57078 Siegen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFEIFENBRING,
Karlfried [DE/DE]; Swakopmunder Strasse 18G, 47249
Duisburg (DE). HERING, Marcus [DE/DE]; Lud-
wigstrasse 19, 57046 Siegen (DE). MÜLLER, Peter, H.
[DE/DE]; Am Remberg 25, 57248 Freudenberg (DE).

(74) Anwalt: CHRISTOPHERSEN & PARTNER; Feld-
strasse 73, 40479 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COOLING ELEMENT, PARTICULARLY FOR FURNACES, AND METHOD FOR PRODUCING A COOLING EL-
EMENT

(54) Bezeichnung: KÜHLELEMENT, INSBESONDERE FÜR ÖFEN, SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES
KÜHLELEMENTES

(57) Abstract: The invention relates to a cooling element, particularly for use in walls of furnaces that are subjected to high levels of thermal stress, and to a method for producing a cooling element. The cooling element is comprised of cast copper or of a low-alloyed copper alloy and is provided with coolant channels, which consist of tubes cast inside the copper or the copper alloy and which are placed inside the cooling element. In order to create a cooling element with an improved material bond on the contact surfaces between the cooling tube and the metal cast around it and thus with an increased heat transfer, the invention provides that the tubes of the coolant channels are provided with an electrolytic coating on the exterior thereof. The use of copper tubes has been shown to be particularly advantageous, and the coating of the tube exteriors thereof ensues in an electroplating bath.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Kühlelement, insbesondere für den Einsatz in Wandungen thermisch hochbelasteter Öfen, sowie ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Kühlelements. Das Kühlelement besteht aus gegossenem Kupfer oder einer niedrig legierten Kupferlegierung und ist mit in seinem Inneren angeordneten Kühlmittelkanälen aus in dem Kupfer bzw. der Kupferlegierung eingegossenen Rohren versehen. Um ein Kühlelement mit einem verbesserten Materialverbund an den Grenzflächen zwischen Kühlrohr und Umgussmetall und damit mit einem erhöhten Wärmeübergang zu schaffen, wird vorgeschlagen, dass die Rohre der Kühlmittelkanäle an ihrer Aussenseite mit einer elektrolytischen Beschichtung versehen sind. Als besonders vorteilhaft hat sich herausgestellt, Kupferrohre zu verwenden, wobei die Beschichtung von deren Rohraussenseiten in einem galvanischen Nickelbad erfolgt.

WO 2004/057256 A1

**Kühlelement, insbesondere für Öfen, sowie Verfahren zur
Herstellung eines Kühlelementes**

Die Erfindung betrifft ein Kühlelement, insbesondere für den Einsatz in Wandungen thermisch hochbelasteter Öfen, bestehend aus gegossenem Kupfer oder einer niedrig legierten Kupferlegierung mit in seinem Inneren angeordneten Kühlmittelkanälen aus in dem Kupfer bzw. der Kupferlegierung eingegossenen Rohren.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines in seinem Inneren mit aus Rohren gebildeten Kühlmittelkanälen versehenen Kühlelements, insbesondere für den Einsatz in Wandungen thermisch hochbelasteter Öfen, mit den Schritten

- a) Fertigung des Rohres einschließlich aller gewünschten Krümmungen, Abzweigungen und dergleichen Strömungsstrukturen,
- b) innerhalb einer Gießform Umgießen der Rohre mit geschmolzenem Kupfer oder Kupferlegierung bei vorzugsweise gleichzeitiger Kühlung der Rohrrinnenwandungen,
- c) Abkühlen der Kupferschmelze.

Derartige Kühlelemente werden üblicherweise zwischen dem Mantel und der Ausmauerung eines Ofens angeordnet, häufig auch für eine Nutzung hinter der Feuerfest-Ausmauerung, wozu die Kühlelemente an das Kühlsystem des Ofens, zum Beispiel eines pyrometallurgischen Schmelzofens, angeschlossen sind. Die Oberflächen dieser Kühlelemente können, wie dies zum Beispiel in der EP 0 816 515 A1 beschrieben ist, auf der dem Ofeninneren zugewandten Seite mit zusätzlichen Stegen oder Nuten oder wabenförmigen Vertiefungen versehen sein, um so einen besseren Verbund mit der feuerfesten Auskleidung des Ofens zu ermöglichen bzw. eine gute Haftung der im Ofenprozess entstehenden und aufgrund der intensiven Kühlung durch die Kühlelemente erstarrenden Schlacke oder des Metalls als Schutz des Kühlelementes vor chemischen Angriff und vor Erosion sicherzustellen. Der Einsatz der Kühlelemente erfolgt üblicherweise in Form von Kühlplatten im Bereich der Ofenwände oder der Decke oder des Herdbereiches von zylindrischen oder ovalen Schächtföhen. Ebenso zum Einsatz kommen derartige

Kühlelemente auch bei Roheisen-Hochöfen, in Lichtbogenöfen, Direktreduktions-Reaktoren und Einschmelzvergasern. Weitere Einsatzbereiche für die Kühlelemente sind Brennerblöcke, Düsen, Gießmulden, Elektrodenklammern, Abstichlochblöcke, Herdanoden oder Kokillen für Anodenformen.

Grundsätzlich angestrebt wird bei den Kühlelementen ein hohes Maß an Wärmeableitung, wodurch sich sowohl die Standzeit der Kühlelemente verbessern lässt als auch vermieden wird, dass thermische Spitzenbelastungen des Ofenprozesses, insbesondere bei dynamischem Betrieb, zu einer Zerstörung des Kühlelementes führen.

Bei Kühlelementen mit umgossenen Rohren als Kühlmittelkanäle wird neben einer guten, möglichst verlustfreien Strömungsführung ein guter Wärmeübergang von dem Gußmetall des Kühlelementes auf die in den Rohren strömende Kühlflüssigkeit angestrebt. In der oben bereits benannten EP 0 816 515 A1 wird zu diesem Zweck ein verbesserter Verbund zwischen Rohr und Vergussmasse in der Weise vorgeschlagen, dass ein Teil der dickwandig ausgeführten Kupferrohre beim Umgießen mit dem flüssigen Kupfer angeschmolzen wird, was jedoch, da Rohr und Schmelze wegen ihrer Materialgleichheit im Wesentlichen denselben Schmelzpunkt aufweisen, mit erheblichen prozesstechnischen Schwierigkeiten verbunden ist. Bei einem verhältnismäßig kalten Guss besteht die Gefahr, dass das Rohr nicht ausreichend mit dem eingegossenen Metall verschweißt. Die Folge hiervon ist ein sehr großer Wärmeübergangswiderstand zwischen Rohr und Umgussmetall. Erhöht man umgekehrt die Gusstemperatur, so ist, selbst bei Verwendung dickwandiger Rohre, ein stellenweises Auflösen und Durchschmelzen der Rohre, zumindest aber ein Eindringen des Querschnitts der Rohre kaum zu vermeiden. Ein so hergestellter Verbundgusskörper ist für den Einsatz in einem Ofen unbrauchbar.

Beim Einsatz von Kupferschmelzen spielen auch metallurgische Abhängigkeiten eine große Rolle. Kupferschmelzen neigen dazu, Gase aufzunehmen. Bei dem Gießprozess wirken sich insbesondere Wasserstoff und Sauerstoff störend aus. Die Dauer der Schmelzzeit und ggf. die Überhitzungstemperatur spielen ebenfalls eine Rolle und können von Schmelzprozess zu Schmelzprozess variieren. Wasserstoff und Sauerstoff stehen im Gleichgewicht zueinander, weshalb bei hohen Sauerstoffgehalten niedrige Wasserstoffgehalte eingestellt sind und umgekehrt. Weil die Löslichkeit von Wasserstoff in festem Kupfer wesentlich geringer ist als in flüssigem Kupfer, lässt sich daraus ableiten, dass die Löslichkeit für Wasserstoff mit sinkender Temperatur deutlich abnimmt. Beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase der Kupferschmelze wirkt sich eine extrem starke Reduzierung des Löslichkeitsvermögens

für Wasserstoff aus, man spricht allgemein von einem Löslichkeitssprung beim Unterschreiten der Liquidustemperatur, dieser beträgt ca. 3,5 ml Wasserstoff pro 100 g Kupferschmelze.

Für die Aufnahmefähigkeit einer Schmelze für Gase spielen auch die Temperatur und der Druck eine wesentliche Rolle. Das Abgießen einer wasserstoffhaltigen Kupferschmelze unter Anwesenheit von Sauerstoff in Form von Kupferoxid auf der Rohroberfläche ist problematisch, da es sich beim Abgießen durch den Luftsauerstoff aufgrund der extrem schnellen Rohrerwärmung durch die Schmelze bildet. Aufgrund des Löslichkeitssprungs beim Übergang der Schmelze von ihrem flüssigen auf den festen Zustand reagiert der freiwerdende Wasserstoff mit dem Kupferoxid, indem dieses reduziert wird und der so entstehende Wasserdampf eine Gasporosität des Gusses verursacht. Verfahrenstechnisch kann man sich hiergegen mit einer Vakuumentgasung helfen, die allerdings einen zusätzlichen Aufwand darstellt. Alternativ lässt sich durch eine gezielte Sauerstoffaufladung eine Verschiebung des Wasser-Sauerstoff-Gleichgewichts in Richtung Sauerstoff erzielen, und damit eine Entfernung des Wasserstoffs. Im Anschluss an die oxidierende Schmelzenbehandlung muss der Sauerstoffgehalt gezielt abgebaut werden, indem eine desoxidierende Behandlung der Schmelze in der Pfanne erfolgt. Aufgrund dieser allerdings aufwendigen zweistufigen metallurgischen Behandlung der Kupferschmelze kann eine Reaktion mit dem Sauerstoff des Kupferoxids der umgossenen Kupferrohre nicht mehr zu einer unerwünschten Bildung von Wasserdampf und damit zu Gasblasen innerhalb der Schmelze führen.

Durch den Kontakt einer hochoverhitzten Kupferschmelze mit einem in der Gießform angeordneten Kupferrohr kommt es, wie bereits beschrieben, zu einer mechanischen Schwächung des Kupferrohres. Das Rohr neigt dazu, an jenen Stellen eingedrückt zu werden, auf denen eine höhere Metallsäule lastet. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit ist in der DE-PS 726 599 offenbart, während des Gießens Gase oder Flüssigkeiten unter einem erhöhten Gegendruck durch die Rohre hindurchzuleiten, wobei dieser Gegendruck etwa dem Verformungswiderstand des Rohres bei der Erweichungstemperatur entspricht. Aber auch bei Anwendung dieses Verfahrens lässt sich eine Oxidation des Rohres an seinen Außenflächen während des Gießvorganges nicht vermeiden.

Verschiedene Alternativen bei der Materialwahl der vergossenen Rohre sind in der US 6,280,681 beschrieben. Neben den Möglichkeiten, aber auch den Grenzen des Einsatzes von Rohren aus Stahl, Edelstahl und Kupfer ist auch ein Typ Kühlelemente beschrieben, bei

dem Rohre aus einem im Handel als "Monel" bezeichneten Material verwendet werden. Dieses Material weist einen Kupfer-Anteil von 31 % und einen Nickel-Anteil von 63 % auf. Ferner ist in dieser Druckschrift beschrieben, dass man zur Erreichung eines guten Verbundes nicht nur Kupferrohre verwenden kann, sondern auch Rohre aus Cu-Ni-Legierungen wie z.B. UNS C 71500 mit einem Kupfer-Anteil von 70 % und einem Nickel-Anteil von 30 %. Diese Rohre haben aufgrund ihres höheren Schmelzpunktes den Vorteil einer höheren thermischen Belastbarkeit während des Gießens und lassen sich häufig auch ohne gleichzeitiges Durchleiten von Kühlwasser durch die Rohre während und nach dem Gießen herstellen. Mit solchen Rohren lässt sich die Gefahr von Durchbrüchen der Kupferschmelze in das Rohrinne wesentlich reduzieren. Zur Wahrung eines freien Rohrdurchmessers werden diese vor dem Gießen mit Sand gefüllt, um so den Rohrquerschnitt aufrecht zu erhalten und ein Kollabieren des Rohres zu vermeiden. Leider haben die genannten Rohre aus Cu-Ni- und Ni-Cu-Legierungen eine wesentlich schlechtere Wärmeleitfähigkeit als Kupferrohre, wodurch sich im späteren Betrieb als Kühlelement deutlich weniger Wärme abführen lässt, und es insbesondere zu thermischen Überlastungen von Bereichen der Ofenwand kommen kann. Außerdem sind Legierungen aus Nickel und Kupfer wesentlich fester, weshalb sie sich schlechter umformen und biegen lassen. In kritischen Bereichen wie z.B. engen 180°-Bögen müssen aufgrund des Einsatzes von vorgeformten Bögen wesentlich mehr Schweißnähte gezogen werden, wodurch, abgesehen von den höheren Fertigungskosten, die Gefahr späterer Leckagen wächst.

Ferner besteht die bereits beschriebene Gefahr erhöhter Gasporositäten aufgrund von Wasserdampfbildung, was ebenfalls die Gussqualität verschlechtert, die Wärmeabfuhr einschränkt und damit die Wärmeleitung reduziert, da die Gasblasen im Guß wie Isolatoren wirken. Von Nachteil ist ferner der unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizient der beteiligten Metalle. Es kommt zu Druck- und Zugspannungen auf das in die Gießform eingebettete Rohr, was in Abhängigkeit von der Formgebung des Rohres zu einem örtlich schlechteren Verbund zwischen dem Rohr und dem umgossenen Kupfer und damit wiederum zu einer Verschlechterung der Wärmeleitung führen kann.

Zum Stand der Technik gehört ferner ein Kühlelement, wie dieses in der DE-PS 1 386 645 beschrieben ist. Bei diesem Kühlelement befindet sich das zu umgießende Rohr nicht von Anfang an in der Gießform, vielmehr wird zunächst die Kupferschmelze zur Herstellung des Kupferblockes in die Gießform gegeben, und anschließend das vorgefertigte Rohr in diese Schmelze eingetaucht, wobei gleichzeitig die Rohrwandungen gekühlt werden. Für den Fall, dass Rohr und Schmelze aus unterschiedlichen Metallen bestehen, wird die Anbringung

einer zusätzlichen Schicht auf der Außenseite des Rohres vorgeschlagen, wobei diese Zusatzschicht aus einem weiteren, dritten Metall besteht, welches sich zum Beispiel galvanisch auf dem Rohr auftragen lässt. Welche Metalle für solche Zwecke geeignet sein können, bleibt offen.

Der Erfindung liegt die **A u f g a b e** zugrunde, ein Kühlelement insbesondere für den Einsatz in Wandungen thermisch hoch belasteter Öfen zu schaffen, das sich an den Grenzflächen zwischen Kühlrohr und Umgussmetall durch einen verbesserten Materialverbund und damit einem erhöhten Wärmeübergang auszeichnet. Ferner soll ein Verfahren vorgeschlagen werden, mit dem sich ein solches Kühlelement herstellen lässt.

Zur **L ö s u n g** wird bei einem Kühlelement mit den eingangs genannten Merkmalen vorgeschlagen, dass die Rohre der Kühlmittelkanäle auf ihrer Außenseite mit einer elektrolytischen Beschichtung versehen sind.

Zur **L ö s u n g** der Teilaufgabe der Bereitstellung eines für die Herstellung derartiger Kühlelemente geeigneten Verfahrens wird bei einem Verfahren mit den eingangs genannten, gattungsgemäßen Merkmalen vorgeschlagen, dass bei der Fertigung der Rohre zumindest jene Bereiche der Rohraußenseiten, welche später mit dem Kupfer oder Kupferlegierung umgossen werden, elektrolytisch beschichtet werden.

Erfindungsgemäß werden daher die bei der Herstellung des Kühlelementes zu umgießenden Rohre zuvor auf galvanischem Wege mit einer geeigneten Metallschicht beschichtet, wobei diese Metallschicht einerseits keine Verschlechterung, sondern eher eine Verbesserung des Wärmeübergangs mit sich bringt, also eine sehr gute spezifische Wärmeleitung hat. Andererseits führt die galvanisch aufgetragene Metallschicht zu Vorteilen bei der Passivierung der Rohraußenseite gegen Oxidationseinflüsse während des Abgießens, ferner verbessert sich die Haftung zwischen Rohr und Umgussmetall infolge im Grenzbereich sich einstellender Diffusionsvorgänge. Es wird somit eine unmittelbare Verbindung zwischen dem Umgussmetall und dem umgossenen Rohr ermöglicht, der Wärmeübergang wird stark verbessert und der so eingegossene Rohrkörper fördert beim späteren Einsatz des Kühlelements zum Beispiel in einem industriellen Ofen eine gute Kühlwirkung.

Von besonderem Vorteil sind insbesondere die Diffusionsvorgänge, welche sich in der äußersten Schicht der elektrolytischen Beschichtung einstellen, nachdem diese mit der eingegossenen Kupferschmelze in Kontakt kommt. Diese Diffusionsvorgänge führen zu einer

deutlich verbesserten Haftung des Gussmetalls an dem Rohr, verbunden mit einem nahezu verlustlosen Wärmeübergang. Da an der Grenzfläche zwischen elektrolytischer Beschichtung des Rohres und dem umgossenen Kupfer eine dünne Legierungsschicht entsteht, ist die Verbindungsfläche in diesem Bereich nahezu korrosionsfest.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Kühlelementes wird vorgeschlagen, dass die Rohre Kupferrohre sind, und die Beschichtung eine galvanische Nickelbeschichtung ist. Verfahrensgemäß wird dies dadurch erreicht, dass die Beschichtung der Rohraußenseiten in einem galvanischen Nickelbad erfolgt, wobei die Dicke der so gebildeten Schicht zwischen 3 und 12 μm , vorzugsweise zwischen 6 und 10 μm beträgt.

Nickel zeichnet sich durch eine relativ gute Wärmeleitfähigkeit aus, außerdem verfügt Nickel über eine dem Kupfer vergleichbare Dichte und einen sehr ähnlichen Atomdurchmesser. Der Schmelzpunkt von Nickel liegt mit 1453 °C deutlich höher als der Schmelzpunkt von Kupfer mit 1083 °C, wodurch beim Einfüllen des flüssigen Kupfers ein Anschmelzen der elektrolytischen Nickelschicht vermieden oder verzögert wird. In Versuchen hat sich herausgestellt, dass der hohe Schmelzpunkt des Nickels die galvanische Nickelschicht des Rohres vor einem Angriff durch die Schmelze schützt, wie ein zusätzliches Rohr. Zugleich führt die hohe Wärmeenergie dazu, dass sich zwischen der galvanischen Nickelschicht und dem Umguss aus Kupfer Diffusionsvorgänge abspielen, die zu einer deutlich besseren Haftung des Umgusses an dem Kupferrohr führen. Durch das Entstehen einer dünnen Legierungsschicht an der Grenzfläche zwischen dem Rohr und der Umgussmasse wird die Verbindungsfläche korrosionsfest, hier wirkt sich vor allem die vollständige Löslichkeit des Kupfers für Nickel und der annähernd gleiche Atomdurchmesser positiv aus. Nach Abschluss des Gusses und der Erstarrung des Kupfers ist das Nickel der galvanischen Nickelschicht in dieser Region kaum noch nachweisbar. Hier wirkt sich auch die lange Abkühlzeit nach dem Erstarren des Kupfers bis hin zum Ende der Diffusionsvorgänge bei etwa 400 °C aus, was immerhin je nach Größe des gegossenen Kühlelementes 4 bis 8 Stunden ausmacht.

Hinsichtlich der Dicke der auf die Rohraußenseite galvanisch aufgetragenen Nickelschicht scheint das Optimum zwischen 6 und 10 μm zu bestehen.

In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorgeschlagen, dass die Rohre erst nach der Fertigung der gewünschten Rohrgestalt beschichtet werden. Es erfolgt also zunächst die Herstellung des Rohres einschließlich aller gewünschter Krümmungen, Abzweigungen und dergleichen Strömungsstrukturen. Erst dann werden die

- 7 -

Rohre auf ihrer Rohraußenseite in einem galvanischen Bad elektrolytisch vernickelt. Wird demgegenüber das Kupferrohr bereits vor der Durchführung der verschiedenen Verformungsprozesse vernickelt, so stellt sich heraus, dass sich die Nickelschichten aufgrund des Erwärmens im Bereich zum Beispiel der Bögen und Radien des Rohres stark verändern, und sich damit später kein gleichmäßiger Verbund mit dem Metallguß einstellt.

Mit einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorgeschlagen, dass die Rohraußenseiten vor der Beschichtung mechanisch gestrahlt werden, vorzugsweise durch Strahlen mit grobem Glaskorn. Vor dem galvanischen Veredeln ist eine starke Dekapierung, d. h. Beizung erforderlich. Desweiteren ist es von Vorteil, wenn die beschichteten Rohraußenseiten vor dem Umgießen der Rohre entfettet werden, vorzugsweise durch Reinigung mit Aceton.

Die in ihrer Geometrie fertiggestellten Rohre werden zunächst mit grobem Glaskorn gestrahlt, um so eine möglichst raue und damit große Oberfläche zu erzielen mit dem Ergebnis einer guten Vorreinigung und Aktivierung der Rohre. Anschließend erfolgt dann die elektrolytische Beschichtung der Rohraußenseiten in dem galvanischen Nickelbad. Aufgrund der vorher durch Dekapierung aktivierten Oberfläche wird eine gute Haftung der Nickelschicht erreicht. Beim anschließenden Einbau der Rohre in den Formkasten der Gießform sollte auf eine fettfrei bleibende Oberfläche geachtet werden, wobei sich hierzu die Reinigung der Rohre mit Aceton empfiehlt. Sodann erfolgt der Einguss des flüssigen Kupfers in die Gießform. Basierend auf der vorher gesäuberten Oberfläche konnte während des Eingießens jegliche Oxidation der Rohroberflächen vermieden werden. Eine Verschlechterung des Verbundes wird auf diese Weise unterbunden. Selbst eine leichte Oxidation der Nickeloberfläche scheint sich bei der eintretenden Fusion sowie den ablaufenden Diffusionsvorgängen nicht nachteilig bemerkbar zu machen.

Die Ergebnisse durchgeführter Versuche zeigen, dass auch eine schnelle Abkühlung aus dem flüssigen Zustand infolge einer sehr intensiven Kühlung der mit Kühlwasser beschickten Rohre während und nach dem Gießvorgang möglich ist. Normalerweise wirkt sich eine solche intensive Kühlung auf die Verbundqualität nachteilig aus. Bei Verwendung galvanisierter Rohre hingegen konnten in Versuchen qualitätsmäßig gute Güsse selbst bei starker Kühlleistung des durch die Rohre durchgeleiteten Wassers erzielt werden. Es lässt sich daher von einem robusten, gegenüber Variationen der Verfahrensparameter relativ unempfindlichen Gussprozess sprechen.

Mit einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Kühlelementes wird vorgeschlagen, dass die Rohre nicht Kupferrohre sind, sondern Kupfer-Nickel-Rohre mit einem Kupfer-Anteil von 30 bis 70 % und einem Nickel-Anteil von 20 bis 65 %, wobei die elektrolytische Beschichtung eine Kupferbeschichtung ist.

Entsprechend ist ein zur Herstellung eines solchen Kühlelements geeignetes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten Rohre Kupfer-Nickel-Rohre mit einem Kupfer-Anteil von 30 bis 70 % und einem Nickel-Anteil von 20 bis 65 % sind, und dass die Beschichtung der Rohraußenseiten in einem galvanischen Kupferbad erfolgt.

Ein solches typisches Nickel-Kupfer-Rohr ist im Handel unter der Bezeichnung "Monel 400" bekannt. Sein Nickel-Anteil beträgt 63 %, sein Kupfer-Anteil 31 %. Dieses Rohr zeichnet sich durch einen hohen Schmelzpunkt aus, weshalb unter Umständen sogar auf den Einsatz von Kühlwasser während des Gießprozesses verzichtet werden kann. Die Wärmeleitung eines solchen Rohres aus Monel 400 ist jedoch deutlich schlechter, als bei einem Kupferrohr und beträgt insbesondere nur ca. 5 % der Wärmeleitung des Kupferrohres. Außerdem führt die relativ hohe Festigkeit der Monel-Rohre zu Mehraufwendungen und damit Mehrkosten bei der Fertigung und insbesondere der Formung der Rohre. Deren schlechtere Biegebarkeit im Vergleich zu Kupferrohren führt oftmals zu der Notwendigkeit, vorgefertigte Rohrbögen einzusetzen.

Andere prinzipiell geeignete Kupfer-Nickel-Rohre sind das sogenannte "Monel 450" mit einem Kupfer-Anteil von 66 % und einem Nickel-Anteil von 32 % sowie das Material UNS C 71500 mit einem Kupfer-Anteil von 70 % und einem Nickel-Anteil von 30 %. Aber auch bei diesen Rohrmaterialien sind die Wärmeleitfähigkeiten deutlich schlechter als bei Kupfer. Rohre aus diesen Materialien werden daher vorzugsweise in weniger belasteten Bereichen einer Ofenkühlung eingesetzt.

Auch bei derartigen Legierungsrohren aus Kupfer und Nickel zeigt sich der Vorteil der galvanischen Beschichtung der Rohraußenseite, und zwar auch in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse an Hand von insgesamt elf durchgeführten Proben zusammengefasst, wobei auch Vergleichsproben ohne elektrolytische Veredelung geprüft wurden. Die Prüfung erfolgte unter Einsatz von Infrarot-Wärmemessungen (thermographische Analyse) sowie anschließender Scherversuche:

Proben-Nr.	Material	Schicht	Auflage	Röntgenergebnis
1	Monel 400 (NiCu 63/31)	Verkupfert	9 µm	Verbund gut; im Bogen schlechter
2	Monel 400 (NiCu 63/31)	Vernickelt	9 µm	Verbund sehr schlecht
3	Kupfer	Vernickelt	3 µm	Gasblasen; Verbund gut
4	Kupfer	Vernickelt	6 µm	Keine Blasen; Verbund sehr gut
5	Kupfer	Vernickelt	9 µm	Ganz leichte Blasen; Verbund sehr gut
6	Monel 400 (NiCu 63/31)	Ohne Veredelung	-	Total vergast
7	Monel 400 (NiCu 63/31)	Ohne Veredelung	-	Ziemlich vergast
8	Kupfer	Ohne Veredelung	-	Verbund sehr gut
9	Kupfer	Ohne Veredelung	-	Verbund sehr gut; leichte Blasen in einem Teilbereich
10	CuNi (10Fe1Mn)	Ohne Veredelung	-	Verbund eher schlecht
11	CuNi (10Fe1Mn)	Ohne Veredelung	-	Verbund eher schlecht

Tabelle 1

Die besten Ergebnisse zeigten daher die Proben Nr. 4 und Nr. 5, bei denen jeweils ein Kupferrohr mit galvanischer Vernickelung eingesetzt wurde, wobei die Schichtdicke bei Probe Nr. 4 6 µm und bei Probe Nr. 5 9 µm beträgt. Einen guten Verbund zeigt auch die Probe Nr. 3 mit einer reduzierten Nickelschicht von 3 µm. Aber auch die nach dem Parallelverfahren unter Einsatz eines Rohres "Monel 400" durchgeführten Versuche zeigen noch einen guten Verbund zwischen Rohr und Umgussmasse, lediglich im Bereich des Rohrbogens zeigten die durchgeführten Scherversuche schlechtere Ergebnisse.

Die nachfolgende Tabelle 2 gibt die Versuchsergebnisse der thermografischen Untersuchung durch Wärmebild-Auswertung wieder:

Versuchsergebnisse der thermografischen Untersuchung (Wärmebild-Auswertung)					
Abkühlung durch 1,8 m ³ / h Wasser-Durchflussmenge und 6 bar Druck ab ca. 175-180 °Celsius					
TEMPERATUREN IN °CELSIUS					
Proben-Nr	Nach 10 sec	Nach 30 sec	Nach 60 sec	Nach 120 sec	Nach 200 sec
1	168,8	159,9	143,5	116,2	89,4
2	173,2	167,4	157,7	131,8	100,8
3	165,7	145,1	124,4	92,0	64,7
4	165,3	144,4	122,2	88,9	62,8
5	163,9	143,2	119,1	86,7	59,7
6	176,4	172,6	167,2	155,0	123,7
7	174,1	169,7	163,7	152,6	135,5
8	166,6	158,2	133,4	103,2	71,8
9	168,0	157,5	141,2	110,2	79,7
10	177,2	171,1	172,3	165,9	144,4
11	179,0	176,8	172,6	159,3	125,6

Tabelle 2

Die nachfolgende Tabelle 3 schließlich gibt die Ergebnisse der durchgeführten Scherversuche unter Angabe der Scherfestigkeit τ in N/mm² für die vier Materialpaarungen Kupfer ohne Vernickelung, Kupfer mit Vernickelung, Monel 400 ohne Kupferschicht und Monel 400 mit elektrolytischer Kupferschicht wieder. Die besonders guten Ergebnisse bei dem Einsatz eines vernickelten Kupferrohres sowie eines verkupferten Rohres aus Monel 400 sind augenfällig:

Ergebnisse des Scherversuchs in N/mm ²			
Beispielsergebnisse:			
Kupfer	ohne Ni-Schicht	4,5	
Kupfer	mit Ni-Schicht	20,7	das 4-5 fache durch optimale Nickelbeschichtung
Monel 400	ohne Cu-Schicht	4,8	
Monel 400:	mit Cu Schicht	27,4	das 5-6 fache durch optimale Kupferbeschichtung

Tabelle 3

Den in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengefaßten Proben- und Scherergebnissen liegt der in Fig. 1 dargestellte Probenkörper zugrunde. Das Rohr nimmt einen U-förmigen Verlauf durch den Gußkörper, mit einem aus dem Gußkörper herausragenden Zulauf und einem Ablauf. Bei den Versuchen verwendet wurden jeweils Rohre mit einem Außendurchmesser

- 11 -

von 33 mm, und einem Innendurchmesser von 21 mm, die Abmessungen des gegossenen Blocks betragen 360 mm/200 mm/80 mm. Die Rohrabmessungen lassen erkennen, daß die Wanddicke der bei den Gießversuchen verwendeten Rohre jeweils 6 mm betrug.

Die so gefertigten Probenkörper wurden in einem Glühofen erwärmt, während der anschließenden Abkühlung mit einer definierten Wassermenge und einem definierten Druck erfolgten thermografische Aufnahmen mit Hilfe einer Infrarot-Kamera.

Patentansprüche:

1. Kühlelement, insbesondere für den Einsatz in Wandungen thermisch hochbelasteter Öfen, bestehend aus gegossenem Kupfer oder einer niedrig legierten Kupferlegierung mit in seinem Inneren angeordneten Kühlmittelkanälen aus in dem Kupfer bzw. der Kupferlegierung eingegossenen Rohren,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Rohre der Kühlmittelkanäle auf ihrer Außenseite mit einer elektrolytischen Beschichtung versehen sind.
2. Kühlelement nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Rohre Kupferrohre sind, und dass die Beschichtung eine galvanische Nickelbeschichtung ist.
3. Kühlelement nach Anspruch 1 oder Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Dicke der Beschichtung zwischen 3 und 12 μm , vorzugsweise zwischen 6 und 10 μm beträgt.
4. Kühlelement nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Rohre Kupfer-Nickel-Rohre mit einem Kupfer-Anteil von 30 bis 70 % und einem Nickel-Anteil von 20 bis 65 % sind, und dass die Beschichtung eine Kupferbeschichtung ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines in seinem Inneren mit aus Rohren gebildeten Kühlmittelkanälen versehenen Kühlelements, insbesondere für den Einsatz in Wandungen thermisch hoch belasteter Öfen, mit den Schritten
 - a) Fertigung des Rohres einschließlich aller gewünschten Krümmungen, Abzweigungen und dergleichen Strömungsstrukturen,
 - b) innerhalb einer Gießform Umgießen der Rohre mit geschmolzenem Kupfer oder Kupferlegierung bei vorzugsweise gleichzeitiger Kühlung der Rohrrinnenwandungen,
 - c) Abkühlen der Kupferschmelze,dadurch gekennzeichnet,

dass bei der Fertigung der Rohre zumindest jene Bereiche der Rohraußenseiten, welche später mit dem Kupfer oder der Kupferlegierung umgossen werden, elektrolytisch beschichtet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Rohre erst nach der Fertigung der gewünschten Rohrgestalt beschichtet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Rohraußenseiten vor der Beschichtung mechanisch gestrahlt werden, vorzugsweise durch Strahlen mit grobem Glaskorn.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die beschichteten Rohraußenseiten vor dem Umgießen der Rohre entfettet werden, vorzugsweise durch Reinigung mit Aceton.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die verwendeten Rohre Kupferrohre sind, und dass die Beschichtung der Rohraußenseiten in einem galvanischen Nickelbad erfolgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Dicke der galvanischen Schicht zwischen 3 und 12 μm , vorzugsweise zwischen 6 und 10 μm beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die verwendeten Rohre Kupfer-Nickel-Rohre mit einem Kupfer-Anteil von 30 bis 70 % und einem Nickel-Anteil von 20 bis 65 % sind, und dass die Beschichtung der Rohraußenseiten in einem galvanischen Kupferbad erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 11,

- 14 -

dadurch gekennzeichnet,
dass die verwendeten Kupfer-Nickel-Rohre einen Kupfer-Anteil von 31 % und einen Nickelanteil von 63 % aufweisen (Monel-Rohre).

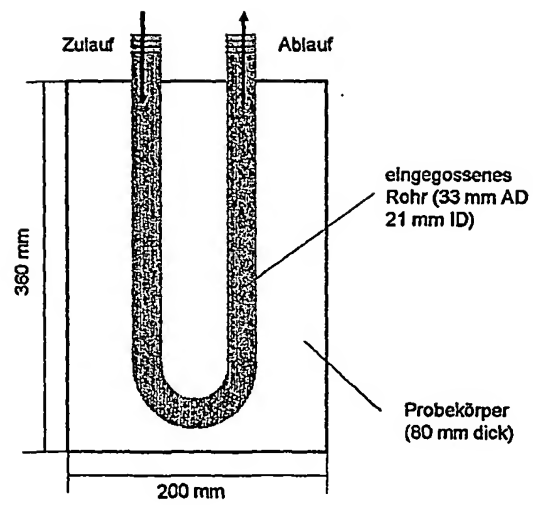


Fig.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 03/04030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 F27D1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 F27D F27B C27B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1998-412006 XP002277119 & RU 2 100 728 C (SEMENOV V N, KRIVOTENKO S I, CHIZHOV D I) 27 December 1997 (1997-12-27) abstract	1-3
A	GB 1 386 645 A (OUTOKUMPU) 12 March 1975 (1975-03-12) page 3, line 20 ----- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Coulomb, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 03/04030

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 268 (C-197), 30 November 1983 (1983-11-30) & JP 58 147504 A (MISHIMA KOUSAN KK), 2 September 1983 (1983-09-02) abstract</p> <p>-----</p>	1,2
A	<p>EP 1 136 573 A (KM EUROPA METAL AG) 26 September 2001 (2001-09-26) claim 6</p> <p>-----</p>	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/04030

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
RU 2100728	C	27-12-1997	RU 2100728 C1	27-12-1997
GB 1386645	A	12-03-1975	FI 47052 B	31-05-1973
JP 58147504	A	02-09-1983	NONE	
EP 1136573	A	26-09-2001	DE 10014359 A1	27-09-2001
			CN 1323905 A	28-11-2001
			EP 1136573 A1	26-09-2001
			JP 2001304761 A	31-10-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/04030

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 F27D1/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 F27D F27B C27B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1998-412006 XP002277119 & RU 2 100 728 C (SEMENOV V N, KRIVOTENKO S I, CHIZHOV D I) 27. Dezember 1997 (1997-12-27) Zusammenfassung	1-3
A	GB 1 386 645 A (OUTOKUMPU) 12. März 1975 (1975-03-12) Seite 3, Zeile 20	1
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Coulomb, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/04030

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 007, Nr. 268 (C-197), 30. November 1983 (1983-11-30) & JP 58 147504 A (MISHIMA KOUSAN KK), 2. September 1983 (1983-09-02) Zusammenfassung</p>	1,2
A	<p>EP 1 136 573 A (KM EUROPA METAL AG) 26. September 2001 (2001-09-26) Anspruch 6</p>	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/04030

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
RU 2100728	C	27-12-1997	RU	2100728 C1	27-12-1997
GB 1386645	A	12-03-1975	FI	47052 B	31-05-1973
JP 58147504	A	02-09-1983	KEINE		
EP 1136573	A	26-09-2001	DE	10014359 A1	27-09-2001
			CN	1323905 A	28-11-2001
			EP	1136573 A1	26-09-2001
			JP	2001304761 A	31-10-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.